

## EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04349369  
PUBLICATION DATE : 03-12-92

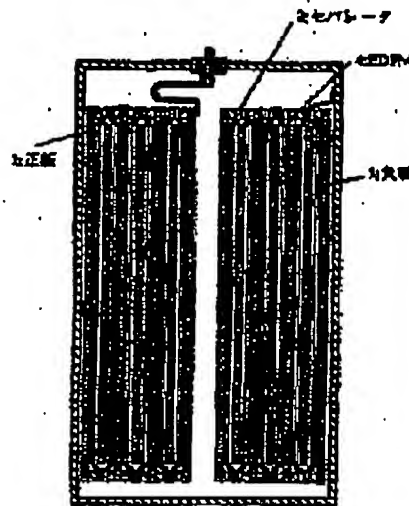
APPLICATION DATE : 05-04-91  
APPLICATION NUMBER : 03100292

APPLICANT : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP  
<NTT>;

INVENTOR : SHIBATA MASASHI;

INT.CL. : H01M 10/40

TITLE : CYLINDRICAL NONAQUEOUS  
ELECTROLYTE SECONDARY  
BATTERY



ABSTRACT : PURPOSE: To provide a lithium secondary battery having an extended charge-discharge cycle life by suppressing concentrated generation of dendrite on the peripheral part in a negative pole-like shape.

CONSTITUTION: In a nonaqueous electrolyte secondary battery consisting of a group of pole plates and a nonaqueous electrolyte sealed in a container wherein the group of the pole plates consist of a negative pole 3 using metal lithium as its active substance and a positive pole 1 and they are rolled spirally while having a separator 2 interposed between them, the width of the positive pole 1 is made wider than that of the negative pole 3 and an electrically insulating material 4 insoluble in the electrolyte is applied to the peripheral part of the positive pole electrode surface where the positive pole 1 can not face to the negative pole 3, so that concentrated generation of dendrite in the peripheral part of the negative pole is suppressed. Thus dendrite generation along the anode periphery is suppressed, and a lithium secondary battery having a long charge-discharge cycle life can be obtained.

COPYRIGHT: (C)1992 JPO&Japio

BP500000-SP 40349369A-AJ

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-349369

(43) 公開日 平成4年(1992)12月3日

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

H 0 1 M 10/40

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

Z 8939-4K

審査請求 未請求 請求項の数2(全4頁)

(21) 出願番号 特願平3-100292

(22) 出願日 平成3年(1991)4月6日

(71) 出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号

(72) 発明者 古松 勇

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72) 発明者 柴田 昌司

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(74) 代理人 弁理士 南宮 正季

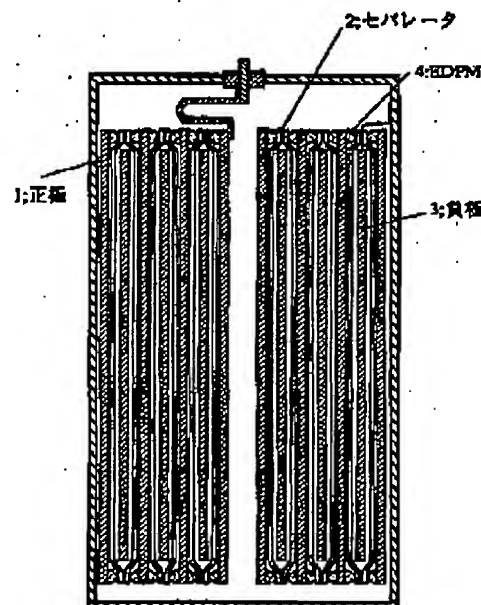
(54) 【発明の名称】 円筒型非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【目的】 負極状周辺部分におけるデンドライトの集中的な発生が抑制することにより、充放電サイクル寿命の伸びたりチウム二次電池を提供する。

【構成】 金属リチウムを活性物質とする負極3と、正極1とがセパレータ2を間に介在して巻巻状に巻回された極板群と非水電解液とが容器C内に封入された非水電解液二次電池であって、上記正極1の幅を上記負極3の幅よりも大きくし、正極1が負極3に対向しえなくなる正極極面の周辺部に電解液に不溶性で、かつ電気絶縁性の物質4を塗布したことによって、負極状周辺部分におけるデンドライトの集中的な発生が抑制される。

【効果】 負極周囲のデンドライト発生が抑えられ、充放電サイクル寿命の長いリチウム二次電池を得ることができる。



-396-

(2)

特開平4-349369

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属リチウムを活性物質とする負極と、正極とがセパレータを間に介して、渦巻状に巻回された極板群と非水電解液とが容器内に封入された円筒型非水電解液二次電池であって、上記正極の幅を上記負極の幅よりも大きくし、正極が負極に対向しえなくなる正極電極面の周辺部に電解液に不溶性で、かつ電気絶縁性の物質を塗布したことを特徴とする円筒型非水電解液二次電池。

【請求項2】 上記電解液に不溶性で、かつ電気絶縁性の物質がエチレンプロピレンターポリマー（EPDM）であることを特徴とする請求項1記載の円筒型非水電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は円筒型非水電解液二次電池、さらに詳細には負極活性物質に金属リチウムを用いる円筒型非水電解液二次電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 金属リチウムを負極活性物質とし、電解液に非水電解液を用いる電池においては、電極面積を広げて大電流放電時の電池特性を良好にするために、正極板と負極板をセパレータを介して重ね渦巻状に巻回して、電池が構成される。さらに電池容量を増加させ、かつ極間の距離を短くして、放電反応を向上させるために極めて薄いセパレータ（厚さ20～50μm）が用いられる。

## 【0003】

【発明が解決しようとする問題点】 ところが、上記負極活性物質に金属リチウムを用いる非水電解液二次電池には、未だ多くの問題点が残されている。その一つに負極板の劣化による短い放電サイクル寿命がある。これは、負極活性物質のリチウムが、充電時負極上にデンドライト状に析出し、セパレータを貫通したり、あるいはセパレータの端を乗り越えて正極と接触し、内部短絡を起こしてしまうものである。特に電極板の周辺部分では、電流集中が起こりやすく、これによって引き起こされる電流密度の増加で、デンドライトが発生しやすい。

【0004】 電極板の周辺部分に生じるデンドライトが、セパレータを乗り越えないように特開平1-128371号では、負極板の幅を正極板の幅よりも大きくすることを開示している。特に片側0.5～2.0mm大きくすることが好ましいとされている。

【0005】 しかしながら負極板の幅を正極板よりも幅広くした場合には、新たに次のような内部短絡の危険性が発生する。この危険性とは、巻回時に巻回のための力が電極板に少しでも加えられると、正極板のエッジがセパレータに食い込み、これを破りやすくなるものである。電池容量を増加させるために薄いセパレータが使用される場合には、特に深刻な問題である。

2

## 【0006】

【問題を解決するための手段】 このような問題を解決するために本発明はなされたものである。金属リチウムを活性物質とする負極と、正極とがセパレータを間に介して、渦巻状に巻回された極板群と非水電解液とが容器内に封入された円筒型非水電解液二次電池において、上記正極の幅を上記負極の幅よりも大きくし、正極が負極に対向しえなくなる正極電極面の周辺部に電解液に不溶性で、かつ電気絶縁性の物質を塗布したことにより、負極板の周囲に発生するデンドライトがセパレータの端を乗り越えて正極に接触することを防止でき、かつ正極板のエッジがセパレータを破ることも防止できる。

【0007】 図1は円筒型非水電解液二次電池の構成を示す断面図であるが、この図より明らかなように円筒型非水電解液二次電池は、正極1はセパレータ2を介して負極3に対向して設けられた構造になっていると共に、これを渦巻状に巻回して円筒型とした構造になっている。そしてこの極板群と非水電解液を容器C内に封入した構造になっている。

【0008】 本発明においては、図2に要部を示すように前記正極1の幅を負極3の幅より大きくとっていると共に、前記正極1の端部に電解液に不溶性で、かつ電気絶縁性の物質4（例えばEPDM）を設けた構造になっている。

【0009】 正極の幅を上記負極の幅よりも大きくしたことにより、正極板のエッジが負極に食い込むことはなくなる。このとき、逆に負極板のエッジが正極板に食い込むことが考えられる。しかし、負極活性物質にリチウムが用いられるような負極板は、大抵の場合金属リチウム板か、あるいはアルミニウムとリチウムの合金板であるので材質的に非常に柔らかく、セパレータを傷つけることは考えにくい。少なくとも正極板基板材料としてよく用いられるステンレス板よりも負極板は、セパレータを傷つけにくいことは事実である。

【0010】 また、正極が正極に対向しえなくなる正極電極面の周辺部に電解液に不溶性で、かつ電気絶縁性の物質を塗布することによって、電極周辺部分への電流集中が防止され、この部分におけるデンドライトの発生を抑えることが期待できる。

【0011】 さらに、その電解液に不溶性で、電気絶縁性の物質を塗布することによって、負極板がセパレータを介して厚み方向の上下から正極板で挟み込まれたとき、負極板のエッジ付近は電解液に不溶性で、かつ電気絶縁性の物質でくみ込まれた形となり、万が一デンドライトが発生したとしてもデンドライトがこの物質を突き破って正極に触れることはまず不可能である。

【0012】 正極の幅を負極の幅よりも広くするにあたっては、少なくとも電極の片側について負極の厚みほど広くすることで十分である。正極と負極の幅の違いが小さいときには、電解液に不溶性で、かつ電気絶縁性の物

(3)

特開平4-849369

質を正極の周辺部分で負極に対向しえない部分に塗布上げていくように塗布すればよい。作業性の観点から考えるならば、電極の片側における正極と負極の幅の違いを負極の厚み程度以上確保することが望ましい。しかしながら正極板の幅を負極板よりもいたずらに広くすることは、正極板の負極板に対向する部分、つまり電池の電極として有効に作用する面積を狭めることになるので望ましいことではない。

【0013】上記物質の厚さは、好ましくは負極の厚みの1/2以上である。1/2未満であると、電極周辺部分への電流集中が防止し、この部分におけるデンドライトの発生を抑える効果が発現しえない恐れを生じるからである。

【0014】ここで電解液に不溶性で、かつ電気絶縁性の物質には、多くの物質を利用することができる。例えば、エチレンプロピレンターポリマー（EPDM）のような有機高分子であってもよい。揮発性の有機溶媒に溶解させて、正極の周囲で負極に対向しえない部分に塗布した後、乾燥させるだけでよい。乾燥後の厚みが負極の厚みの2分の1に満たないときには塗布、乾燥を繰り返してEPDMを塗り上げていくようにすればよい。あるいは、塗布、乾燥の繰り返し数を減らしたいときには、EPDMの有機溶媒への溶解量を増やせばよい。また、負極の厚みの2分の1程度あるいは以上の厚みを有するセロハンテープのような粘着性の樹脂テープを正極の周囲で負極に対向しえない部分にはり付けてもよい。特に材料や方法には限定されない。

【0015】

【作用】金属リチウムを活性物質とする負極3と、正極1とがセパレータ2を間に介して満巻状に巻回された極板群と非水電解液とが容器C内に封入された非水電解液二次電池であって、上記正極1の幅を上記負極3の幅よりも大きくし、正極1が負極3に対向しえない正極電極面の周辺部に電解液に不溶性で、かつ電気絶縁性の物質4を塗布したことによって、負極周辺部分におけるデンドライトの集中的な発生が抑制される。デンドライトの発生が抑制されることで、充放電サイクル寿命の伸びたりリチウム二次電池が得られる。

【0016】

【実施例】つぎに本発明を好適な実施例を用いて、詳細に説明する。

【0017】下記の試験においては、以下に示すような構成の円筒型のリチウム二次電池を作製し、試験に用いた。

【0018】正極：アモルファス化した五酸化バナジウム粉末+エチレンプロピレンターポリマー（EPDM）2.5wt%のシクロヘキサン溶液+アセチレンブラック（重量比90:3:7）混合物を幅3.8mmの金属集電体（ステンレス製）の上に塗布して乾燥したもの。

【0019】負極：金属リチウム（幅3.6mm、厚さ

0.15mm）

【0020】電解液：1.5M濃度の六フッ化ヒ酸リチウム（ $\text{LiAsF}_6$ ）のエチレンカーボネート（EC）/2メチルテトラヒドロフラン（2MeTHF）（体積比1/1）溶液

【0021】セパレータ：25 $\mu\text{m}$ 厚さのポリプロピレン製多孔性膜

【0022】雰囲気：アルゴン

【0023】できあがった電池は、放電電流3mA/cm<sup>2</sup>、充電電流0.5mA/cm<sup>2</sup>の定電流とし、1.8~3.3Vの電圧範囲内で充放電サイクルを繰り返した。

【0024】

【実施例1】電池を組み立てる前に、正極板の周囲に正極板を巻取るかたちに幅1mmでエチレンプロピレンターポリマー（EPDM）15wt%のシクロヘキサン溶液を両面塗布して乾燥させた。乾燥後のEPDMの厚みは片面で概ね80 $\mu\text{m}$ 程度であった。この後、セパレータを介して負極を重ねて満巻状に巻回した後、容器内に挿入し、電解液を注入して電池Aを完成させた。

【0025】

【比較例1】正極板の周囲にEPDMのシクロヘキサン溶液を塗布しない以外は、実施例1と同様な電池Bを完成させた。

【0026】図3にこの電池AとBにおける充放電サイクル数と初期容量を100%としたときの正極の利用率との関係を示した。

【0027】図3より明らかなように本発明を実施することによって電池の充放電サイクル寿命が伸びている。

【0028】それぞれの電池の放電容量が半分になったところで電池を分解し、負極表面を電子顕微鏡で観察した。電池Aの負極周囲にはほとんどデンドライトは発生していなかったことに対して、電池Bの負極周囲にはデンドライトが多数発生していた。

【0029】

【発明の効果】以上の結果から明らかなように、金属リチウムを活性物質とする負極と、正極とがセパレータを間に介して、満巻状に巻回された極板群と非水電解液とが容器内に封入された非水電解液二次電池であって、上記正極の幅を上記負極の幅よりも大きくし、正極が負極に対向しえない正極電極面の周辺部に電解液に不溶性で、かつ電気絶縁性の物質を塗布したことによって負極周囲のデンドライト発生が抑えられ、充放電サイクル寿命の長いリチウム二次電池を得ることができる。したがってその工業的価値は、極めて大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかわる非水電解液リチウム二次電池の一例の概略的な縦断面図。

【図2】図1で示した電池の内部にある満巻状極板群の一部分の詳細な縦断面図。

(4)

特開平4-849369

5

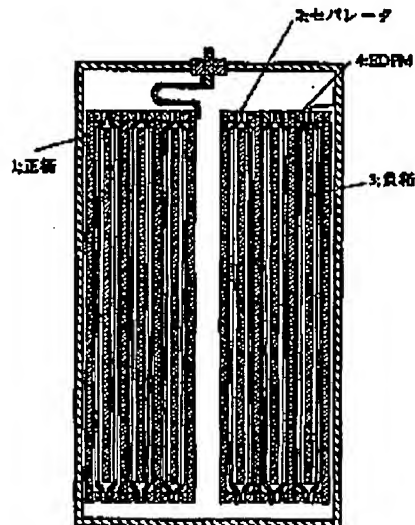
6

【図3】 本発明の実施例および比較例にかかわる非水電解液リチウム二次電池において、充放電サイクル数と初期容量を100%としたときの正極利用率との関係を示す図。

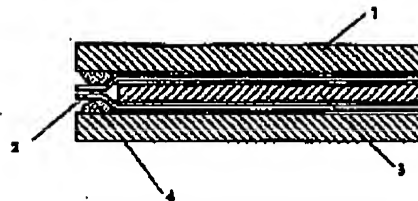
【符号の説明】

- |   |           |
|---|-----------|
| 1 | 正極        |
| 2 | セパレータ     |
| 3 | 負極        |
| 4 | 物質 (EPDM) |
| C | 容器        |

【図1】



【図2】



【図3】

